

N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''-Octamethyl-[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarboxamidinium-Salze:

Struktur der *meso*-Verbindung in Lösung und im Kristall [1]

N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''-Octamethyl-[bi-2,4,6-cycloheptatriene-1-yl]-3,3'-dicarboxamidinium Salts:

Structure of the *meso*-Compound in Solution and in Solid State [1]

Jörg Daub*, Adelheid Hasenhündl und Erika Salbeck

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, FRG

Alfred Gieren* und Thomas Hübner

Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie,
D-8033 Martinsried, FRG

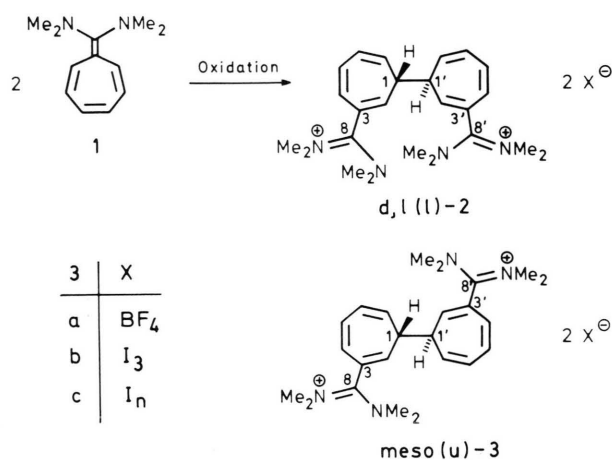
Z. Naturforsch. **40b**, 1390–1397 (1985); eingegangen am 18. April 1985

3,3'-Bicycloheptatrienylamidinium Salts, ¹H NMR Spectra, X-Ray, *meso*-Isomers, Stereodynamic

3,3'-Bicycloheptatrienylamidinium salts **3** have been prepared by oxidative dimerization of 8,8-bis(dimethylamino)heptafulvene (**1**). An X-ray structure analysis of the *meso*-octamethyl[bi-2,4,6-cycloheptatrienyl]3,3'-dicarboxamidinium-bis(triiodide) (**3b**) has been carried out. The dication **3** is centrosymmetric (C_i-symmetry) with boat shaped cycloheptatriene rings. The amidinium groups are twisted out of the plane of the C3(C3')–C2(C2') double bonds. The structure of the dication in the solid state is discussed in comparison with the structure in solution by aid of ¹H NMR techniques. The N-methyls within one amidinium group show temperature dependent ¹H NMR spectra and are chemically nonequivalent (anisochronous).

Die Kohlenstoffe C2 und C5 sind bevorzugte Verknüpfungszentren bei der oxidativen Dimerisierung elektronenreicher Heptafulvene [2]. Im besonderen gilt dies für 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven (**1**). Die Iod-Oxidation des Heptafulvens **1** zeigte, daß C–C-Verknüpfung an C2 (C5) gegenüber C1 bis C8 mit 85% bevorzugt ist. Die konstitutionell symmetrisch verknüpften Isomere **2** und **3** sind dabei Hauptprodukte, wobei **d, l (l)-2** gegenüber *meso* (**u**)-**3** überwiegt [2, 3].

Bei den Diastereomeren **2** und **3** handelt es sich um Dicarbokationen mit mehreren Freiheitsgraden bezüglich der statischen und dynamischen Stereochemie [4]. Dabei interessiert nicht nur die Konformation der Siebenringe (Sessel- oder Wannenform) und die Stereochemie an C1 (C1') im Hinblick auf die Struktur von Bicycloheptatrienyl-Verbindungen [2]; weitere Problemstellungen betreffen die Verdrillungen um die C1–C1', C3–C8-, C3'–C8'- und C8–N-Bindungen. So war auch eine Fragestellung,



ob im Festkörper eine $\bar{1}$ - oder m-Symmetrie vorliegt oder aber eine signifikante Abweichung von einer symmetrischen Koformation. Weiterhin ist zu diskutieren, inwieweit die im Kristall gefundene Konformation auf diejenige in Lösung übertragbar ist.

Im folgenden wird über die Stereostruktur von *meso* (**u**)-**3** im Kristall und in Lösung berichtet. Es hat sich gezeigt, daß die *meso*-Verbindungen (**u**)-**3** gegenüber den racemischen Formen **d, l (l)-2** besseres Kristallisationsverhalten aufweisen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Daub oder Dr. A. Gieren.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/1000–1390/\$ 01.00/0



Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Bisamidinium-Verbindung (**3a**) wurde entweder durch direkte Oxidation von Bis(dimethylamino)-heptafulven (**1**) mit AgBF_4 in Toluol hergestellt, oder durch Anionenaustausch eines Iodidgemisches mit AgBF_4 in Dichlormethan. **3b** und **3c** wurden direkt aus der Umsetzung mit Iod erhalten.

Struktur in Lösung

Die NMR-Spektroskopie gibt einige Informationen über die Struktur in Lösung. Die chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen von **3** und den Bicycloheptatrienylverbindungen **4** sind in Abb. 1 dargestellt. Dabei wird gefunden, daß in **4d** verglichen mit **4a–4c** die den Substituenten **R** benachbarten Protonen H2 und H4 (bzw. H2' und H4') deutlich nach tieferem Feld verschoben sind. Dies kann als Hinweis angesehen werden, daß bei **4d** auch in Lösung die Struktur des festen Zustands [2] vorliegt. Die Planarität der Estergruppen und der C2–C3-Doppelbindungen bewirken durch den mesomeren Effekt und die Anisotropie der Carbonylgruppen eine Tieffeldverschiebung von H2(2') und H4(4'). Bezüglich H2(2') und H4(4') hat die Bisamidinium-Verbindung (**3a**) aber nahezu gleiche chemische Verschiebungen wie die Verbindungen **4a, b**, was im Einklang mit der Kristallstruktur auf ein Ausbleiben der konjugativen Wechselwirkung zurückgeführt werden kann.

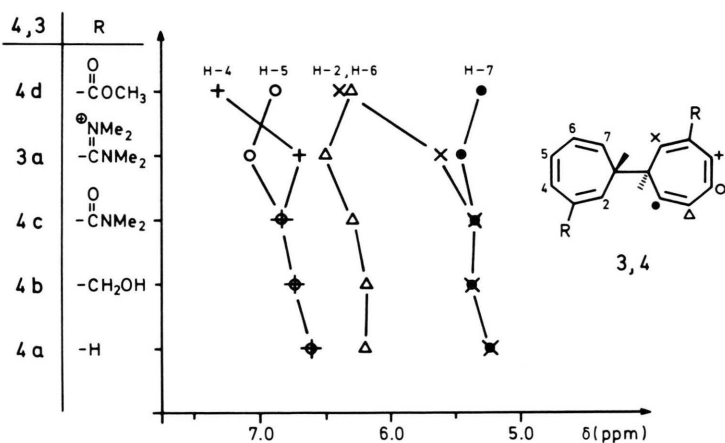


Abb. 1. Chemische Verschiebungen δ (ppm) von H2–H7 der Bicycloheptatrienyl-Verbindungen **3** und **4**.

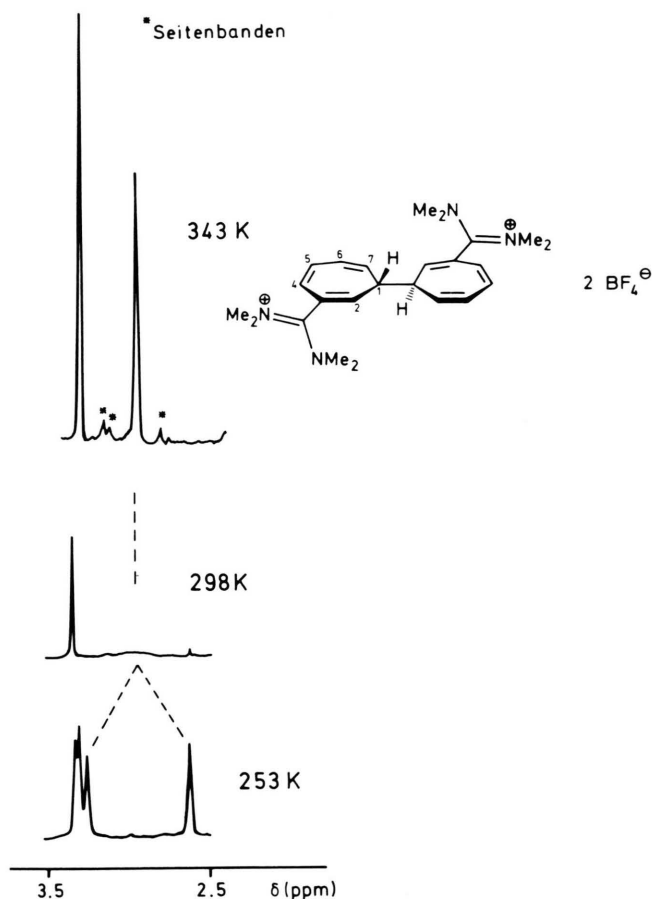
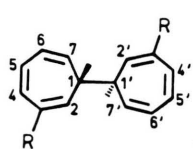


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit, Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (90 MHz in CD_3CN) für die N-Methylgruppen von **3a**.



4	R	
a	H	[5]
b	CH_2OH	[5]
c	CONMe_2	[2]
d	CO_2CH_3	[2]

Mit ^1H -NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen (DNMR) kann gezeigt werden, daß die N-Methylgruppen paarweise verschieden sind. Wie Abb. 2 zeigt, werden bei 253 K vier Signale für die N-Methylgruppen beobachtet. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren zunächst die bei tieferem Feld liegenden Singulets und dann die bei höherem Feld absorbierenden Signale (Koaleszenztemperatur 298 K). Bei 343 K weist das ^1H -NMR-Spektrum für die N-Methylgruppen zwei Signale auf.

Festkörperstruktur von **3b**

Die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur des Dikations von **3b** ist in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellt. Das Dikation liegt in der Mesoform vor, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß der Mittelpunkt der C1–C1'-Bindung speziell auf einem Symmetriezentrum liegt. Aufgrund seiner speziellen Lage ist die Zentrosymmetrie des Dikations im festen Aggregatzustand streng erfüllt. Die beiden wannenförmigen Cycloheptatrienringe sind quasiequatorial miteinander verknüpft.

Die Bi-cycloheptatrienyl-Substruktur ist praktisch die gleiche wie diejenige des *meso*-[Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarbonsäuremethylesters **4d** [2]. So sind bei **3b** und **4d** bezüglich dieser Substruktur bis auf die Bindungslänge C3–C4 alle einander entsprechenden Bindungslängen und -winkel inner-

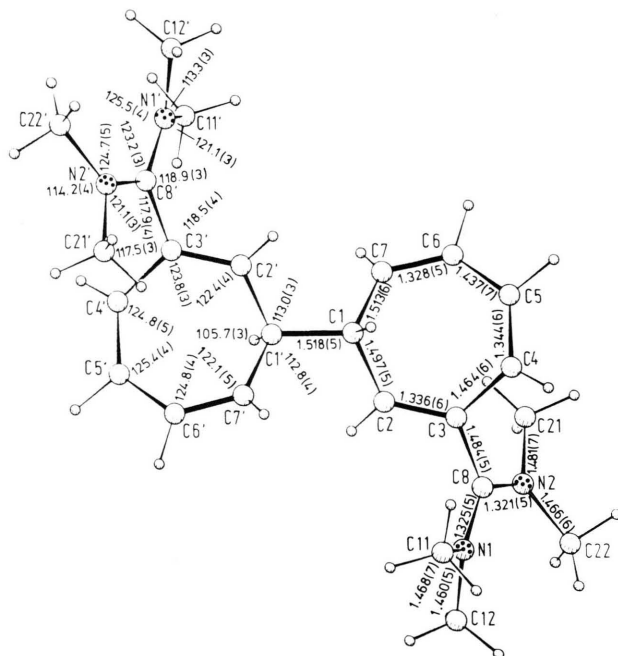


Abb. 3. Molekülstruktur des Dikations von **3b** in einer Aufsicht auf die Cycloheptatrienringe. Die angegebenen Bindungslängen und -winkel sind in Å bzw. ° angegeben.

halb der Fehlergrenzen gleich (für die in Abb. 3 angegebenen Größen gilt bis auf C3–C4: $\Delta \leq 1,8\sigma(\Delta)$). Aber auch die Bindung C3–C4 differiert zwischen **3b** und **4d** nur um 0,02 Å ($= 3\sigma(\Delta)$),

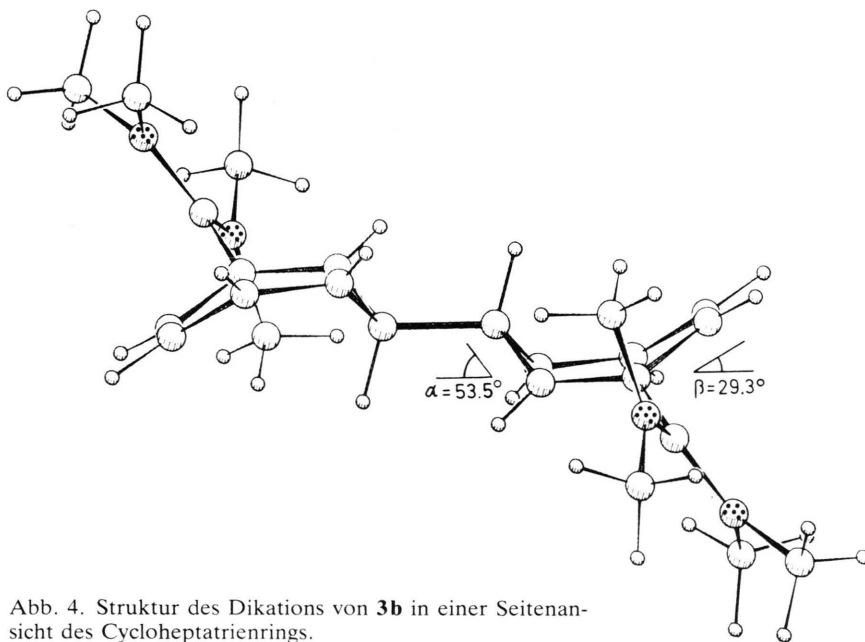
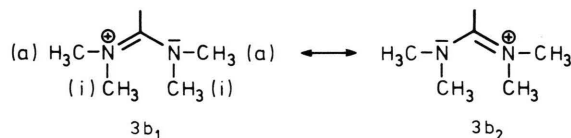


Abb. 4. Struktur des Dikations von **3b** in einer Seitenansicht des Cycloheptatrienrings.

weshalb auch diese Differenz stereochemisch nicht von Bedeutung sein dürfte. Auch die Diederwinkel α und β (Abb. 4), und hiermit korreliert der Kontaktabstand $C2 \cdots C7$, sind bei **3b** und **4d** praktisch gleich – **3b**: 54° , 29° , $2,40 \text{ \AA}$; **4d**: 54° , 28° , $2,39 \text{ \AA}$ [2] –. Wie bei **4d** besitzt das Bi-cycloheptatrienyl-Gerüst annähernd die höhere $C_{2h}(2/m)$ -Symmetrie. Die durch die Substitution in 3- bzw. 3'-Stellung hervorgerufene geringfügige Unsymmetrie ist völlig analog bei **3b** und **4d**. Die Differenzen zwischen den pseudosymmetrischen Bindungslängen und -winkeln (Abb. 3) in dieser Substruktur haben bei **3b** und **4d** stets das gleiche Vorzeichen ungeachtet der geringen Absolutgröße dieser Differenzen. Das Kohlenstoffatom C8 und die N-Atome der Tetramethylamidiniumsubstituenten sind sp^2 -hybridisiert. Diese Atome liegen jeweils in der Ebene ihrer drei Bindungspartner. Während bei **4d** die Estergruppierung und die benachbarte Doppelbindung $C2-C3$ im Cycloheptatrienring koplanar sind, ist in **3b** die Amidiniumgruppe um die Bindung $C3-C8$ gegenüber der sp^2 -Ebene von C3 aufgrund des sterischen Einflusses der Methylgruppen C11 und C21 stark verdreht. Dies ist an den Torsionswinkeln $C2-C3-C8-N1$ ($C4-C3-C8-N2$): -67° (-63°) und $C2-C3-C8-N2$ ($C4-C3-C8-N1$): 112° (118°) ersichtlich. Die entsprechenden Torsionswinkel bezüglich der Estergruppierung in **4d** betragen demgegenüber 4° (2°) bzw. -177° (-177°). Trotz der unterschiedlichen Orientierung des π -Systems des Amidiniumrestes in **3b** und der Estergruppierung in **4d** gegenüber dem π -System des Cycloheptatrienrings ist der stereochemische Einfluß beider Gruppen auf das Bi-cycloheptatrienylgerüst gleich. Auch die $C3-C8$ -Bindungsabstände sind für **3b** und **4d** gleich.

Aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen C12 und C22 der beiden Dimethylaminogruppen des Amidiniumsystems ist dieses nicht eben. Die Dimethylaminogruppen sind um die $C8-N1$ - und $C8-N2$ -Bindungen gegenüber der Ebene C3, C8, N1, N2 verdreht [6]. Diese Verdrillung kann durch die Torsionswinkel $C3-C8-N1-C11$ ($N2-C8-N1-C12$): -24° (-26°) und $C3-C8-N2-C21$ ($N1-C8-N2-C22$): -17° (-20°) beschrieben werden. Hierdurch wird primär der Abstand zwischen den Methylgruppen C12 und C22 vergrößert. Der Drehsinn ist aber dergestalt, daß gleichzeitig die sterische Wechselwirkung der Tetramethylamidinium-

gruppen mit dem Cycloheptatrien vermindert wird. Die Vergrößerung der Winkel $C12-N1-C8$ und $C22-N2-C8$ gegenüber den analogen Winkeln $C11-N1-C8$ und $C21-N2-C8$ trägt ebenfalls zur Erhöhung des Abstandes $C12 \cdots C22$ ($2,92(1) \text{ \AA}$) bei. Die gleich langen C–N-Bindungen $C8-N1$ und $C8-N2$ ($1,325 \text{ \AA}$ und $1,321 \text{ \AA}$) weisen auf dieselbe intermediäre Bindungsordnung zwischen Einfach- und Doppelbindung hin und lassen eine Beschreibung durch die beiden Grenzstrukturen **3b₁** und **3b₂** zu [7].



Die beiden kristallographisch unabhängigen I_3^- -Anionen liegen jeweils auf Symmetriezentren (Abb. 5) und sind daher streng linear mit gleich langen I–I-Abständen. Jedoch zeigen Differenz-Fourier-Synthesen nach den letzten Verfeinerungsschritten noch merkliche Reste elektronendichten in der Nähe der äußeren Iodatome, die auf eine Fehlordnung der I_3^- -Einheiten hinweisen. Auch die I–I-Bindungslängen ($2,909(1) \text{ \AA}$ und $2,914(1) \text{ \AA}$), die an der unteren Grenze der in der Literatur für I_3^- -Ionen der hier gefundenen Symmetrie angegebenen Werte ($2,913$ – $2,945 \text{ \AA}$ [8]) liegen, deuten eine Fehlordnung an. Zwischen den Triiodidhanteln kommen keine Kontaktabstände vor, die auf eine Aggregatbildung schließen ließen. Die Koordination des Dikations durch die Triiodidanionen wird aus Abb. 5 ersichtlich. Eine der beiden kristallographisch unabhängigen Triiodidgruppen tritt dabei in gleichzeitige Coulombsche Wechselwirkung mit beiden kationischen Zentren zweier benachbarter Dikationen.

Diskussion

Die Strukturuntersuchungen für den Festzustand liefern die Ausgangsparameter für die Interpretation der dynamischen Phänomene von **3a** in Lösung. Es kann der Schluß gezogen werden, daß in Lösung und im Festzustand nahezu gleiche sterische Anordnungen bevorzugt werden. Die Strukturdynamik von **3** in Lösung kann auf der Basis von zwei unabhängigen, jedoch stereochemisch äquivalenten disubstituierten Cycloheptatrien-Molekülteilen beschrieben werden: Demnach ist ein prinzipiell mögliches *exo/*

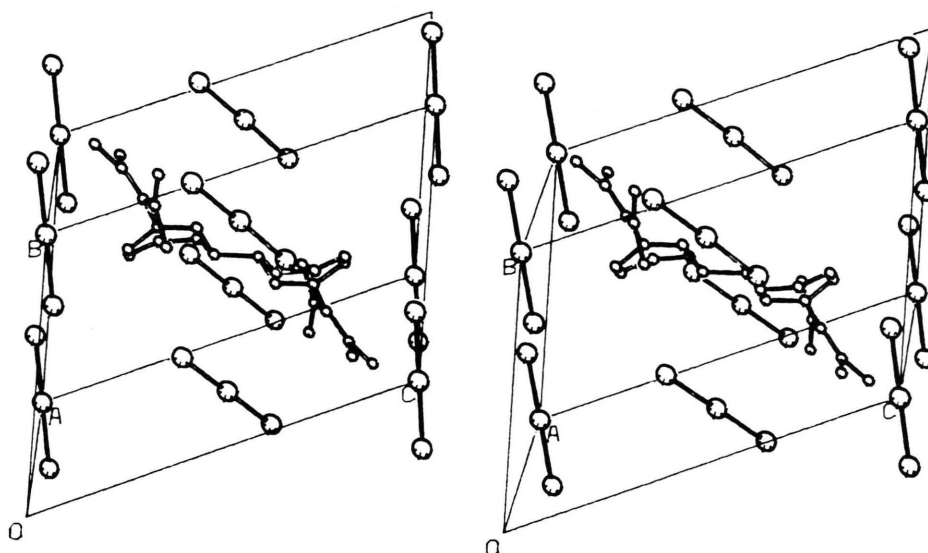


Abb. 5. Kristallstruktur von **3b**. Koordination eines Dikations mit I_3^- -Anionen.

endo-Gleichgewicht am stereogenen und chirotopen Zentrum C1 (C1') [9] und auch das mögliche Gleichgewicht Wannen/Sesselform extrem zum *exo*-Isomeren und zur Wanne verlagert [10]. Die vier Signale für die N-Methylprotonen von **3a** im ^1H -NMR-Spektrum bei -20°C (Abb. 2) können mit einer eingeschränkten Rotation sowohl um die C8–N(C8'–N)- als auch um die C3–C8(C3'–C8')-Bindungen erklärt werden [11].

Zwei Möglichkeiten können für die Stereodynamik diskutiert werden, die mit den in Abb. 2 gezeigten ^1H -NMR-Spektren von **3a** im Einklang sind. 1) Rotation um die C–N-Bindungen: Die beiden Singulets im Spektrum bei 343 K (Abb. 2, oben) entsprechen in diesem Fall den diastereotopen Dimethylaminogruppen NMe_2 (oben) und NMe_2 (un-

ten) (Abb. 6); und die beiden Signalpaare bei 253 K (Abb. 2, unten) sind bei dieser Interpretation jeweils einer Dimethylaminogruppe zugeordnet. 2) Rotation um die C–C-Bindung: Die beiden Singulets im Spektrum Abb. 2, oben, sind den äußeren (Hochfeldsignal) und den inneren (Tiefeldsignal) Methylgruppen zuzuordnen (Nomenklatur, siehe **3b**₁ und Abb. 6). Die Signalpaare bei 243 K (Abb. 2, unten) entsprechen in diesem Fall den inneren $[\text{CH}_3(\text{i})]$ (tieferes Feld) und äußeren Methylgruppen $[\text{CH}_3(\text{a})]$ (höheres Feld). Bei Temperaturanhebung würde in diesem Fall zuerst die Rotationsbehinderung um C3–C8(C3'–C8') aufgehoben.

Eine Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) bei den Koaleszenztemperaturen ergeben ähnliche Werte (ΔG^\ddagger (298 K) *ca.* 61 KJ/mol). Gleiche ΔG^\ddagger -Werte sind eine notwendige Voraussetzung für einen dynamischen Prozeß nach Weg 2.

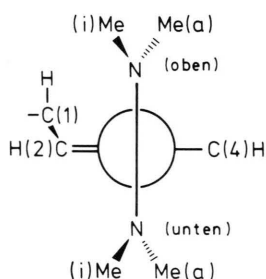


Abb. 6. Schematisierte Konformation an der C3–C8(C3'–C8')-Bindung bei den Amidiniumsalzen **3**.

Experimenteller Teil

a) Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse von **3b** wurde ein $0,4 \times 0,2 \times 0,1$ mm großes Kristallbruchstück der rotgefärbten, aus THF/ CH_3CN (1:1) umkristallisierten Substanz in einer Debye-Scherrer-Kapillare unter Ar-Schutzgas präpariert. Mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Fa. Enraf-Nonius) wurden

unter Verwendung von graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung die beiden triklinen Alternativraumgruppen $P1$ oder $P1$ festgelegt und aus den Orientierungsparametern von 13 Reflexen ($6,6^\circ \leq \theta \leq 25,2^\circ$) die Gitterkonstanten bestimmt: $a = 8,394(3)$, $b = 9,117(2)$, $c = 13,848(3)$ Å, $\alpha = 67,93(2)$, $\beta = 70,35(2)$, $\gamma = 65,36(2)^\circ$; $V = 872,1$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 2,174$ g cm⁻³. Eine E-Wert-Statistik und das Ergebnis der Strukturlösung legten als Raumgruppe die zentrosymmetrische Alternative $P\bar{1}$ fest. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Kation und zwei halben I_3^- -Einheiten – sowohl das Kation als auch die Anionen liegen speziell auf kristallographischen Symmetriezentren. Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer wurden die Intensitäten von 4025 unabhängigen Reflexen (3393 Reflexe – $0 < \theta \leq 28^\circ$ – mit $I > 2\sigma_I$) im $\omega/2\theta$ -Abtastmodus vermessen. Sie wurden Lp- und absorptionskorrigiert ($\mu = 5,01$ mm⁻¹, empirische Bestimmung der Transmission über PSI-Abtastung von 9 Reflexen [12]).

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (Mutan-80 [13]) in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

In einer mit den 278 größten E-Werten berechneten E-Fourier-Synthese konnte ein lineares I_3^- -Molekül gefunden werden. Dieses Molekül befand sich in allgemeiner Punktage. Sukzessive Fourier-Synthesen (SHELX-76 [14]) führten nicht zur Strukturlösung und unter der Annahme der Raumgruppe $P\bar{1}$ zu dem Schluß, daß die gefundene I_3^- -Einheit ursprungsverschoben ist. Deshalb wurde eine Fourier-Synthese in der Raumgruppe $P1$ berechnet. Diese lieferte die zweite kristallographisch unabhängige I_3^- -Lage, eine weitere Fourier-Synthese die Atompositionen des Kations. Nach Transformation der Koordinaten (Ursprungsverschiebung) in die richtige Raumgruppe $P\bar{1}$ erfolgte die weitere Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) zuerst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern. Die Positionen der Wasserstoffatome des Heptatrienrings wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren mit in die Verfeinerung einbezogen. Die Lageparameter der H-Atome an den Methylgruppen wurden unter Berücksichtigung der in dieser Differenz-Fourier-Synthese gefundenen Elektronendichten berechnet und mit isotropen Temperaturfaktoren als Atome einer starren Gruppe verfeinert (C–H: 1,0 Å, \angle H–C–H: 109°). Eine gegen Ende der Strukturverfeinerung berechnete Differenz-Fourier-Synthese enthielt noch je ein starkes Elektronendichtemaximum in der Nähe der Iodatome. Diese Restelextronendichten ließen sich deuten als eine leichte Fehlordnung der I_3^- -Ionen über eine Drehung der I_3^- -Hanteln um eine Achse senkrecht

zur I_3^- -Einheit durch das zentrale Iodatom. Daher wurden zur besseren Beschreibung der Iodelektronendichten noch zwei weitere kristallographisch unabhängige Iodpositionen mit den Besetzungsdichten 0,04 und 0,03 und isotropen Temperaturfaktoren in die abschließende Verfeinerung einbezogen. Außerdem wurden 39 Reflexe mit $||F_o| - |F_c|| > 2\theta$ nicht mehr berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0,029$ ($R_w = 0,037$, $w = k/(\sigma^2(F_o) + 0,00005 |F_o|^2)$). Der Großteil der Computerrechnungen wurde mit den bereits zitierten Programmen an einer VAX 11/782-Anlage durchgeführt. In Tab. I sind die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome von **3b** zusammengestellt [15].

Tab. I. Relative Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter der Nichtwasserstoffe von **1** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Die isotropen Temperaturparameter berechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	B(Å ²)
I(11)	0,25420(6)	0,28104(5)	0,37469(3)	6,44(1)
I(12)	0,5	0,0	0,5	4,16(1)
I(21)	0,22444(7)	0,64932(5)	0,02713(3)	5,16(1)
I(22)	0,0	0,0	0,0	3,76(1)
N(1)	0,0960(4)	0,9378(4)	0,2764(3)	3,2(1)
N(2)	0,3383(5)	1,0317(4)	0,1800(3)	3,5(1)
C(1)	0,5224(5)	0,5237(5)	0,4395(3)	2,9(1)
C(2)	0,3995(5)	0,6914(5)	0,3904(3)	2,9(1)
C(3)	0,3974(5)	0,7447(5)	0,2867(3)	2,8(1)
C(4)	0,5232(6)	0,6527(5)	0,2093(3)	3,5(2)
C(5)	0,6969(6)	0,5645(5)	0,2112(3)	3,7(2)
C(6)	0,7861(5)	0,5434(5)	0,2901(3)	3,5(2)
C(7)	0,7098(6)	0,5332(5)	0,3923(3)	3,5(2)
C(8)	0,2706(5)	0,9129(4)	0,2452(3)	2,7(1)
C(11)	0,0272(6)	0,7974(6)	0,3141(4)	4,6(2)
C(12)	-0,0447(6)	1,0985(6)	0,2826(5)	4,8(2)
C(21)	0,5251(6)	1,0152(7)	0,1720(4)	5,0(2)
C(22)	0,2425(8)	1,1857(6)	0,1084(4)	5,2(3)

b) Synthesen

Schmp.: Unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und Perkin-Elmer 325. – ¹H-NMR-Spektren: WH 90 und WM-250, Fa. Bruker, chemische Verschiebungen jeweils gegen TMS=O. – Elektrenenspektren: Acta M VI, Fa. Beckman.

meso(u)-N,N,N',N'',N''',N''',N'''-Octamethyl-[bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarboxamidinium-bis(tetrafluoroborat) (3a)

Zu einer Lösung von 900 mg (4,75 mmol) Bis(dimethylamino)heptafulven (**1**) [4b] in 30 ml wasserfreiem Toluol werden 1,40 g (7,1 mmol) Silbertetra-

fluoroborat (Fa. Merck) zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 h bei R.T. gerührt. Der ausgefallene Rückstand wird abgetrennt, mit 50 ml Acetonitril versehen und 1 h gerührt. Der unlösliche Rückstand wird mit weiterem Acetonitril ausgewaschen. Die gesammelten Acetonitrilphasen werden einrotiert: Es verbleiben 1,05 g (80% d.Th.) eines Gemisches isomerer Bicycloheptatrienyl-Salze (s. [2]). Durch Kristallisation aus Aceton werden aus dem Öl 150 mg **3a** (11% d.Th.) als weiße Kristalle mit dem Schmp. 212–214 °C erhalten. – IR: siehe [4a]. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2,34 (m; 2H, H-3,3'), ~3,0 (6H, N-CH₃), 3,37 (s; 6H, N-CH₃), 5,47 (q, *J* = 4,7 und 9,5 Hz; 2H, H-4,4'), 5,70 (d, *J* = 5,0 Hz; 2H, H-2,2'), 6,53 (q, *J* = 5,6 und 9,5 Hz; 2H, H-5,5'), 6,75 (d, *J* = 11,0 Hz; 2H, H-7,7'), 7,12 (q, *J* = 5,6 und 11,0 Hz; 2H, H-6,6') (siehe auch Abb. 7).

C₂₄H₃₆N₄B₂F₈ (554,2)

Ber. C 52,02 H 6,49,

Gef. C 52,07 H 6,55.

600 mg (3,15 mmol) **1** [4b] in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden mit 500 mg (1,97 mmol) Iod, gelöst in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, bei –78 °C 30 min und bei R.T. 1 h gerührt. Der Niederschlag (600 mg) wird abfiltriert und in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung werden 400 mg Silbertetrafluoroborat und 10 ml wasserfreies Acetonitril gegeben. Der Reaktionsansatz wird 3 h bei Raumtemperatur und 15 min bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl in wasserfreiem Aceton aufgenommen. Daraus kristallisieren 100 mg (11% d.Th.) weiße Kristalle mit Schmp. 210–215 °C. Die Substanz hat die für **3a** angegebenen spektroskopischen Daten.

Umsetzung von **1** mit Iod

Zu 900 mg (4,7 mmol) **1** in 230 ml wasserfreiem Ether werden bei –20 °C unter Rühren und Stickstoffbegasung 508 mg (2 mmol) Iod in 20 ml wasser-

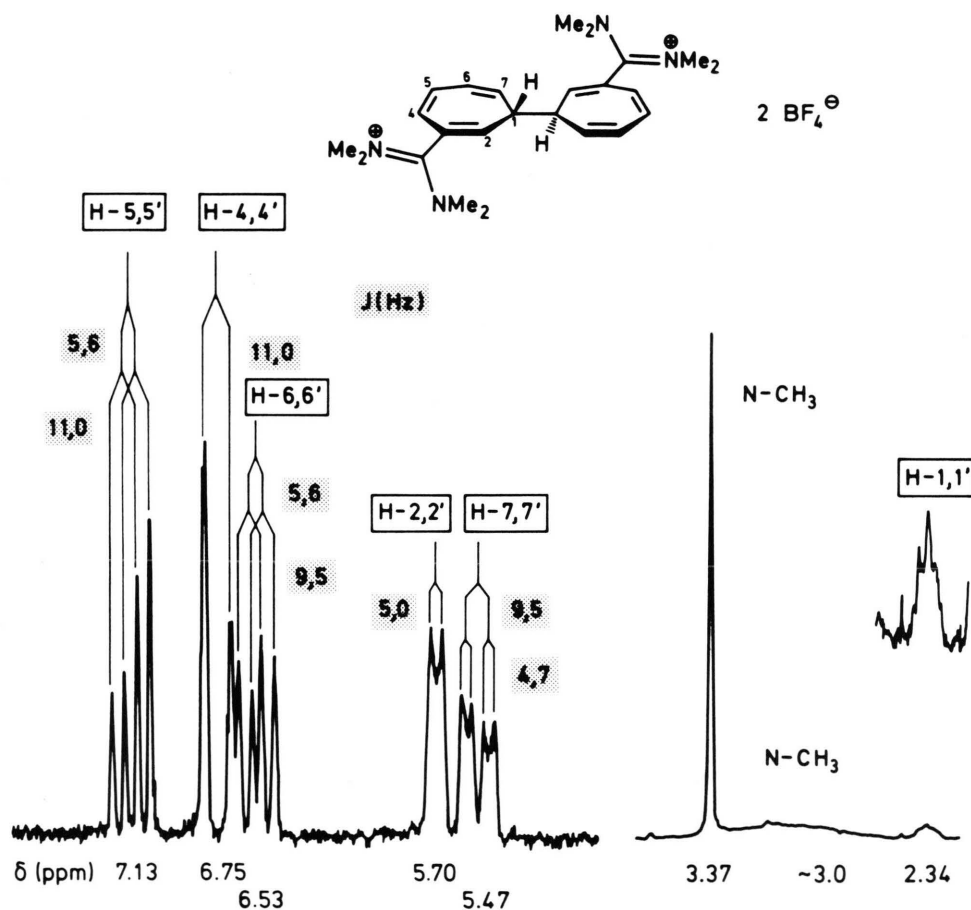


Abb. 7. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) von **3a** in CD₃CN, Aufnahmetemperatur 298 K.

freiem Ether zugetropft. Es entsteht ein sandgelber Feststoff, der abfiltriert wird (500 mg). — Spektroskopische Daten: Siehe [4a]. Bei dem Niederschlag handelt es sich nach der Elementaranalyse um ein Iodidgemisch **3c**.

Gef. C 39,5 H 5,4 N 8,0.

meso(u)-N,N,N',N',N'',N''',N''''-Octamethyl-[bi-2,4,5-cycloheptatrien-1-yl]-3,3'-dicarboxamidinium-bis(triiodid) (3b)

900 mg (4,73 mmol) Bis(dimethylamino)heptafulven **1** werden in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78°C tropft man langsam 750 mg (2,95 mmol) Iod, gelöst in 25 ml wasserfreiem Acetonitril zu. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisieren

bei 0°C 121 mg (5% d.Th.) violette Kristalle mit Schmp. 203°C , die aus THF/ CH_3CN umkristallisiert und für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden. IR (KBr): 1610, 1510, 1390, 880, 740 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{I}_6$ (1142,0)

Ber. C 25,24 H 3,17 N 4,90,

Gef. C 25,09 H 3,24 N 4,92.

Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Deutsche Shell AG gefördert. Dr. K. M. Rapp, P. Schmidt, Dr. W. Bauer und Dr. T. Burgemeister ($^1\text{H-NMR}$) danken wir für die Hilfen bei den präparativen und spektroskopischen Arbeiten.

- [1] Cycloheptatriene, Norcaradiene 11, vorhergehende Mitteilung: J. Daub, H.-D. Lüdemann, M. Michna und R. M. Strobl, *Chem. Ber.* **118**, 620 (1985).
- [2] W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm und H. Lotter, *Chem. Ber.* **117**, 809 (1984).
- [3] Zur Nomenklatur (l) = like und (u) = unlike, siehe: D. Seebach und V. Prelog, *Angew. Chem.* **94**, 696 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 654 (1982).
- [4] Übersichtsartikel über Dikationen: R. M. Pagni, *Tetrahedron* **40**, 4161 (1984); weitere Untersuchungen über **2** und **3**:
a) W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp und P. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2977 (1981);
b) J. Daub, A. Hasenhündl und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **115**, 2643 (1982), und Lit. [2].
- [5] Dissertation W. Bauer, Universität Regensburg 1982.
- [6] Im Falle des $\text{N,N}'$ -Tetramethylamidinium-Kations wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine deutliche Linienverbreiterung zweier Methylgruppen gefunden. Dies kann mit der Rotationsbehinderung der inneren Methylgruppen erklärt werden. Vgl. J. Daub, A. Hasenhündl, K. P. Krenkler und J. Schmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 997; vgl. auch M. J. S. Dewar und P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2259 (1969).
- [7] Zu Strukturanalysen mit Tetramethylamidinium-Substrukturen: E. Oeser, *Chem. Ber.* **107**, 627 (1974); J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 1048; F. Sanz und J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 2267.
- [8] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 93 (1982).
- [9] Zum Begriff, siehe: K. Mislow und J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3319 (1984).
- [10] Über die Stereostruktur von Cycloheptatrienen: F. R. Jensen und L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 956 (1964); H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24**, 5665 (1968); C. H. Bushweller, M. Sharpe und S. J. Weininger, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 453; W. E. Heyd und C. A. Cupas, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6086 (1971); W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Stezowski, *Chem. Ber.* **115**, 99 (1982); K. Tacheuchi, T. Kitagawa, Y. Senzaki und K. Okamoto, *Chem. Lett.* **1983**, 73; D. Cremer, B. Dick und D. Christen, *J. Mol. Structure (Theor. chem.)* **110**, 277 (1984).
- [11] Über Aren- und Alkenamidinium-Verbindungen: W. Kantlehner, in H. Böhme und G. H. Viehe (eds): *Amidinium Salts in Organic Chemistry*, Part 2, S. 312, Interscience, New York 1979; siehe auch: J. Daub, E. Pirzer, C. Trieschmann und A. Merz, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1586 (1984).
- [12] A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **A24**, 351 (1968).
- [13] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, *MULTAN-80-Programm*, Department of Physics, University of York, York, England (1980).
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, University of Cambridge, England (1976).
- [15] Weitere Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3b** u. a. die Strukturfaktoren, die anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome, die Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, Abstands- und Winkel- sowie Torsionswinkeltabellen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51482, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.